

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasuaki YOKOYAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: METHODS FOR FORMING WIRING AND ELECTRODE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
Japan

APPLICATION NUMBER  
2003-091789

MONTH/DAY/YEAR  
March 28, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日  
Date of Application:

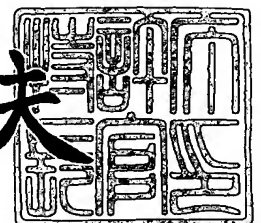
出願番号 特願2003-091789  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-091789]

出願人 JSR株式会社  
Applicant(s): シャープ株式会社  
株式会社国際基盤材料研究所

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3007495

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03NG10303

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H05K 3/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 横山 泰明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 米倉 勇

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 佐藤 崇

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 若崎 環樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1 番地 1 号 株式会社国際基盤材料研究所内

【氏名】 遠藤 昌之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1 番地 1 号 株式会社国際基盤材料研究所内

【氏名】 竹内 安正

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 597114270

【氏名又は名称】 株式会社国際基盤材料研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100080609

【弁理士】

【氏名又は名称】 大島 正孝

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006954

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712830

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 配線および電極の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体、および (B) チタン化合物を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することを特徴とする配線の形成方法。

【請求項 2】 基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体、および (C) 金属粒子を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することを特徴とする配線の形成方法。

【請求項 3】 基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体、および (B) チタン化合物を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することを特徴とする電極の形成方法。

【請求項 4】 基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体、および (C) 金属粒子を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することを特徴とする電極の形成方法。

【請求項 5】 基体が、表面にチタン、パラジウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属原子を有する有機金属化合物の塗膜を有するものである請求項 1 または 2 に記載の配線の形成方法。

【請求項 6】 基体が、表面にチタン、パラジウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属原子を有する有機金属化合物の塗膜を有するものである請求項 3 または 4 に記載の電極の形成方法。

【請求項 7】 請求項 1、2 または 5 に記載の方法により形成された配線。

【請求項 8】 請求項 3、4 または 6 に記載の方法により形成された電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性膜形成用組成物を用いて基板上に配線または電極を形成する方法に関する。さらに詳しくは、電子デバイスの配線または電極の形成に好適に用いることができる導電性膜形成方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

太陽電池や半導体デバイス、電子ディスプレイデバイスなど多くの電子デバイスに使用されている配線材料としてアルミニウムが使用されている。従来このようなアルミニウム膜はスパッタリング法、真空蒸着法、CVD法などの真空プロセスで形成し、得られたアルミニウム膜をレジストを用いるフォトエッチング法でアルミニウムパターンに加工するのが一般的であった。この方法には大がかりな真空蒸着装置が必要なため消費エネルギー上不利であるばかりでなく、大面積基板上に均一にアルミニウム配線を形成することが困難となるため歩留まりが悪くコスト高の一因となっていた。

**【0003】**

これに対して近年、アルミニウム微粒子をバインダーに分散したペーストが開発され、このペーストをスクリーン印刷法などでパターン印刷し、焼成することによりアルミニウムのパターンを形成する方法が報告されている。この方法はアルミニウムペーストの印刷による直接パターンニングであるためコスト的には安価であるが、得られたアルミニウムは不純物を含有しがちで低抵抗のものを得ることが困難であるとともに、微細パターンの形成は技術上困難であった。

**【0004】**

また、特定の有機アルミニウム化合物の溶液を、例えばスピコート等溶液塗布で塗布膜を形成した後焼成して導電性膜を形成する方法が開発されているが、この方法は、用いた有機アルミニウムの有機成分が飛散し且つ用いた溶媒が飛散するために、得られる膜は必然的にスパッタリング法等の真空法で形成される膜と比較して相対的に膜の密度が低下する傾向が観られる。そのため、得られた膜を導電性膜として使用する場合等密度の高い膜を必要とするとき、密度の低いことが欠点になる場合がある。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記事情を鑑みなされたものであり、本発明の目的は、それ故、多くの電子デバイスに好適に使用できる配線や電極を容易かつ安価に形成しうる導電

性膜形成用組成物を用いた膜の形成方法を提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、本発明方法により形成された配線および電極を提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体、および(B) チタン化合物を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することを特徴とする配線の形成方法（以下、本発明の第1方法ということがある）によって達成される。

【0009】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体、および(C) 金属粒子を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することを特徴とする電極の形成方法（以下、本発明の第2方法ということがある）によって達成される。

【0010】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、上記本発明方法によって形成された配線および電極が提供される。

【0011】

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

【0012】

【発明の好ましい実施の形態】

先ず、本発明の第1方法に用いられる膜形成用組成物について説明する。

【0013】

本発明において用いられる水素化アルミニウム（しばしば慣用的にアランと呼

ばれる) はアルミニウムと水素原子とからなる化合物であり、一般的には  $AlH_3$  で表される示性式を持つと信じられている。

#### 【0014】

本発明における膜形成用組成物に用いられるアミン化合物とアランとの錯体は、J. K. Ruffら、J. Amer. Chem. Soc.、82巻、2141ページ、1960年、G. W. Fraserら、J. Chem. Soc.、3742ページ、1963年およびJ. L. Atwoodら、J. Amer. Chem. Soc.、113巻、8133ページ、1991年等に記載された方法に準じて合成することができる。

#### 【0015】

本発明における膜形成用組成物に用いられるアミン化合物とアランとの錯体は、例えば、水素化リチウムアルミニウムのジエチルエーテル溶液にアミン化合物の塩酸塩を添加し、例えば  $N_2$  ガス中室温で攪拌しながら反応させて合成される。反応溶液は、反応終了後、副生した塩化リチウムや未反応の水素化リチウムアルミニウムをフィルター等で除去した後、所望の塗布溶液を添加した後、反応に用いた溶媒、例えばジエチルエーテルを減圧下で除去することによって、目的物が得られる。反応温度、反応溶媒等は、所望するアミン化合物とアランとの錯体の種類に応じて任意に選択される。

#### 【0016】

本発明において用いられるアミン化合物は、モノアミン化合物、ジ-、トリ-、テトラ-の如きポリアミン化合物であることができる。

#### 【0017】

モノアミン化合物は、例えば下記式(1)



#### 【0018】

(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、環式アルキル基またはアリール基である。) で表される。式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、



オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基の如き炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、メタアリル基の如き不飽和基を有するアルケニル基、フェニルエチニル基の如きアルキニル基、シクロプロピル基の如き脂環式アルキル基、フェニル基、ベンジル基の如きアリール基などを好適に挙げることができる。またこれらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は直鎖状でもよく環状でもよくまた分岐していてもよい。

#### 【0019】

式 (1) で示される化合物の具体例としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n-プロピルアミン、トリーイソプロピルアミン、トリシクロプロピルアミン、トリー n-ブチルアミン、トリーイソブチルアミン、トリー t-ブチルアミン、トリー 2-メチルブチルアミン、トリー n-ヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリ (2-エチルヘキシル) アミン、トリオクチルアミン、トリフェニルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルフェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、ジイソブチルフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、エチルジフェニルアミン、イソブチルジフェニルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロプロピルアミン、ジ n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ t-ブチルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン、ジ n-ヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ (2-エチルヘキシル) アミン、ジオクチルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン、メチルフェニルアミン、エチルフェニルアミン、イソブチルフェニルアミン、メチルメタクリルアミン、メチル (フェニルエチニル) アミン、フェニル (フェニルエチニル) アミン、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、シクロプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、2-メチルブチルアミン、n-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オクチルアミン、フェニルアミンおよびベンジルアミンを挙げることができる。

#### 【0020】

また、ポリアミン化合物としては、例えばエチレンジアミン、N, N'-ジメ

チルエチレンジアミン、N, N' -ジエチルエチレンジアミン、N, N' -ジイソプロピルエチレンジアミン、N, N' -ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、N, N' -ジフェニルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラエチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1, 7-ジメチル-1, 4, 7-トリアザヘプタン、1, 7-ジエチル-1, 4, 7-トリアザヘプタン、トリエチレンテトラアミン、フェニレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルジアミノベンゼン、1-アザ-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1-アザ-ビスクロ[2. 2. 2]オクタン(キヌクリジン)、1-アザシクロヘキサン、1-アザ-シクロヘキサン-3-エン、N-メチル-1-アザシクロヘキサン-3-エン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、N, N', N''-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン等を挙げることができる。これらのアミン化合物は、単独でも、あるいは2種以上の化合物を混合して使用することもできる。

#### 【0021】

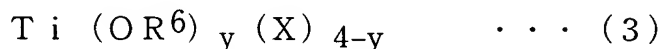
本発明に用いられるチタン含有化合物としては、例えば下記式(2)

#### 【0022】



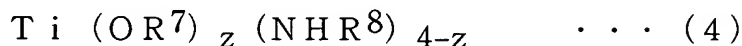
ここで、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、同一もしくは異なり、アルキル基またはフェニル基でありそして $x$ は0または1~4の整数である、  
で表わされる化合物、下記式(3)

#### 【0023】



ここで、 $\text{R}^6$ はアルキル基またはフェニル基であり、 $\text{X}$ はハロゲン原子でありそして $y$ は1~3の整数である、  
で表わされる化合物、下記式(4)

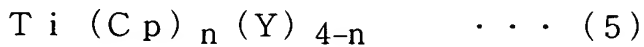
#### 【0024】



ここで、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^8$ は、同一もしくは異なり、アルキル基またはフェニル基で

ありそして  $z$  は 0 または 1 ～ 3 の整数である、  
で表わされる化合物および下記式 (5)

【0025】



ここで、Cp はシクロペンタジエニル基であり、Y はハロゲン原子またはアルキル基でありそして  $n$  は 1 ～ 4 の整数である、  
で表わされる化合物を挙げるができる。

【0026】

また、チタン含有化合物の具体例としては、例えばチタニウムメトキシド、チタニウムエトキシド、チタニウム- $n$ -プロポキシド、チタニウム- $n$ -ノニルオキシド、チタニウムステアリルオキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウム- $n$ -ブトキシド、チタニウムイソブトキシド、チタニウム- $t$ -ブトキシド、チタニウムテトラキス (ビス 2, 2- (アリルオキシメチル) ブトキシド、チタニウムトリイソステアロイルイソプロポキシド、チタニウムトリメチルシロキシド、チタニウム-2-エチルヘキソキシド、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキシド、(2-メタクリルオキシエトキシ) トリイソプロポキシチタネート、チタニウムメトキシプロポキシド、チタニウムフェノキシド、チタニウムメチルフェノキシド、ポリ (ジブチルチタネート)、ポリ (オクチレングリコールチタネート)、チタニウムビス (トリエタノールアミン) ジイソプロポキシド、チタニウムトリス (ドデシルベンゼンスルホネート) イソプロポキシド、チタニウムトリメタクリレートメトキシエトキシエトキシド、チタニウムトリス (ジオクチルピロホスフェート) イソプロポキシド、チタニウムラクテートの如きチタニウムアルコキシド、テトラキス (ジメチルアミノ) チタニウム、テトラキス (ジエチルアミノ) チタニウムの如きアミノ基を含有するチタニウム化合物、チタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシド、トリス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート) チタニウム、チタニウムオキシドビス (ペンタンジオネート)、チタニウムオキシド (テトラメチルヘプタンジオネート)、チタニウムメタクリルオキシアセトアセテートトリイソプロポキシド、チタニウムジ- $n$ -ブトキシド (ビス-2, 4-ペンタンジオ

ネート)、チタニウムジイソプロポキシド(ビス-2, 4-ペンタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムテトラエチルアセトアセテート、チタニウムテトラメチルアセトアセテート、ジ(iso-プロポキシド)ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)チタニウム、チタニウムアリルアセトアセテートトリイソプロポキシドの如き $\beta$ -ジケトンとのチタニウム錯体、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルチタニウムジブromaid、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリブromaid、ジシクロペンタジエニルジメチルチタニウム、ジシクロペンタジエニルジエチルチタニウム、ジシクロペンタジエニルジ-tert-ブチルチタニウム、ジシクロペンタジエニルフェニルチタニウムクロライド、ジシクロペンタジエニルメチルチタニウムクロライド、(トリメチル)ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウム、ジメチルビス(tert-ブチルシクロペンタジエニル)チタニウムの如きシクロペンタジエニル基を含有するチタニウム化合物、インデニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)チタネート、テトラクロロビス(テトラヒドロフラン)チタニウム、チタニウムクロライドトリイソプロポキシド、チタニウムイオダイドトリイソプロポキシド、チタニウムジクロライドジエトキシド、ジクロロビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)チタニウム、テトラクロロビス(シクロヘキシルメルカプト)チタニウム、塩化チタニウムの如きハロゲン原子を有するチタニウム化合物を用いることができる。

#### 【0027】

本発明に用いられる(1)アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体および(2)チタン含有化合物、および場合により(3)溶媒、からなる膜形成用組成物は、その製造方法が特に限定されるものではなく、アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体溶液中に、攪拌しながら所定量の該チタン含有化合物を添加して調製される。添加するときの温度は、好ましくは0~150℃、

より好ましくは5～100℃であり、攪拌する時間は、好ましくは0.1～120分、より好ましくは0.2～60分である。添加するときの温度が150℃より高かったり攪拌する時間が120分より長いと調製する溶液が不均一になったり沈殿物が生成したりすることがある。また、添加するときの温度が0℃より低かったり攪拌する時間が0.1分より短いと、膜密度が高い焼成膜（例えば導電性膜）が得られないことがある。

#### 【0028】

この反応に用いられる溶媒は、アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体およびチタン含有化合物を溶解する溶媒であればよく、膜形成用組成物に用いることができる後述する溶媒と同じものを用いることができる。

#### 【0029】

本発明における膜形成用組成物は、アミン化合物とアランとの錯体以外のアルミニウム化合物を添加して用いることもできる。上記錯体以外の添加することのできるアルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー $n$ -プロピルアルミニウム、トリシクロプロピルアルミニウム、トリー $n$ -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリー $t$ -ブチルアルミニウム、トリー2-メチルブチルアルミニウム、トリー $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリ（2-エチルヘキシル）アルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジメチルフェニルアルミニウム、ジエチルフェニルアルミニウム、ジイソブチルフェニルアルミニウム、メチルジフェニルアルミニウム、エチルジフェニルアルミニウム、イソブチルジフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジフェニルアルミニウムヒドリド、ジメチルメタクリルアルミニウム、ジメチル（フェニルエチニル）アルミニウム、ジフェニル（フェニルエチニル）アルミニウム、ジメチルアミン・ジメチルアルミニウム錯体、ジエチルアミン・ジエチルアルミニウム錯体、ジメチルアミン・ジエチルアルミニウム錯体、ジエチルアミン・ジメチルアルミニウム錯体、ジフェニルアミン・ジメチルアルミニウム錯体、ジフェニルアミン・ジエチルアルミニウム錯体等を挙げることができる。これらのアル

ミニウム化合物は、単独でも、あるいは2種以上の化合物を混合して添加して使用することもできる。

#### 【0030】

(1) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体と(2) チタン含有化合物との使用割合は、両者の合計を基準にして、(2) チタン含有化合物の量が、好ましくは0.001~30モル%、より好ましくは0.005~20モル%である。(1) チタン含有化合物の量が、0.001モル%より低いと密度の高い膜が得られないことがあり、30モル%より高いと溶液の安定性が得られ難いことがある。

#### 【0031】

本発明における膜形成用組成物の溶液は、導電性を調製するために、例えば金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニオブウム、チタン、ケイ素、インジウム、錫等の金属または／および半導体の微粒子を適宜混合して使用することができる。また、さらに必要に応じて酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素などの金属酸化物の微粒子などと適宜混合して使用することができる。また、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止するため、目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコーン系、非イオン系界面活性剤などの表面張力調節剤を少量添加することができる。添加することのできる非イオン系界面活性剤としては、例えばフッ化アルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤、またはオキシアルキル基を有するポリエーテルアルキル系界面活性剤を挙げることができる。前記フッ素系界面活性剤としては、例えば $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_9F_{17}O$  (プルロニック L-35)  $C_9F_{17}$ 、 $C_9F_{17}O$  (プルロニック P-84)  $C_9F_{17}$ などを挙げることができる。(ここで、プルロニック L-35:旭電化工業(株)製、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量1,900;プルロニック P-84:旭電化工業(株)製、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量4,200;テトロニック-704:旭電化工業(株)製、N, N, N',

N'-テトラキス（ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体）、平均分子量 5,000）などを挙げることができる。これらのフッ素系界面活性剤の具体例としては、エフトップ EF301、同 EF303、同 EF352（新秋田化成（株）製）、メガファック F171、同 F173（大日本インキ（株）製）、アサヒガード AG710（旭硝子（株）製）、フロラード FC-170C、同 FC430、同 FC431（住友スリーエム（株）製）、サーフロン S-382、同 SC101、同 SC102、同 SC103、同 SC104、同 SC105、同 SC106（旭硝子（株）製）、BM-1000、同 1100（B.M-Chemie 社製）、Schsego-Fluor（Schwegmann 社製）などを挙げることができる。またポリエーテルアルキル系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどを挙げることができる。これらのポリエーテルアルキル系界面活性剤の具体例としては、エマルゲン 105、同 430、同 810、同 920、レオドール SP-40S、同 TW-L120、エマノール 3199、同 4110、エキセル P-40S、ブリッジ 30、同 52、同 72、同 92、アラッセル 20、エマゾール 320、ツィーン 20、同 60、マージ 45（いずれも（株）花王製）、ノニボール 55（三洋化成（株）製）などを挙げることができる。上記以外の非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドブロック共重合体などがあり、具体的にはケミスタット 2500（三洋化成工業（株）製）、SN-EX9228（サンノプコ（株）製）、ノナール 530（東邦化学工業（株）製）などを挙げることができる。

#### 【0032】

本発明における膜形成用組成物に用いることができる溶媒としては、（１）アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体および（２）チタン含有化合物を溶解しこれらと反応しないものであれば特に限定されない。例えば、n-ペン

タン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘプタン、*n*-オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、*p*-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、および塩化メチレン、クロロホルムなどの極性溶媒を用いることができる。これらのうち、溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒または炭化水素系溶媒とエーテル系溶媒との混合物を用いるのが好ましい。これらの溶媒は、単独でも、あるいは2種以上の混合物としても使用することができる。

#### 【0033】

本発明における膜形成用組成物の固形分濃度は、好ましくは0.1～100重量％であり、より好ましくは10～80重量％である。所望の導電性膜の膜厚に応じて適宜調製することができる。

#### 【0034】

次に、本発明の第2方法において用いられる膜形成性組成物について説明する。

#### 【0035】

アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体としては、第1方法について記載したものと同じものが使用される。この錯体についての第1方法における記載事項はそのまま第2方法に適用されると理解されるべきである。

#### 【0036】

本発明で好ましく用いられる金属粒子としては、例えばAl、Cu、Ag、Au、Ni、Ru、Pd、PtおよびSnを挙げることができる。これらの金属粒子は単独であるいは2種以上組合せて用いられる。これら金属粒子は、一般に市



販されている金属粒子をそのまま、または酸やアルカリで表面酸化物を除去して用いることができる。表面酸化物を除去する酸やアルカリは、表面処理に付す金属の種類に依存する。特に限定されるものではないが、例えば塩酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸等酸およびこれら酸の水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等アルカリの水溶液を用いることができる。

#### 【0037】

金属粒子の粒子径は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0038】

本発明に用いられる(1)アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体および(2)金属粒子、および場合により(3)溶媒、からなる膜形成用組成物は、その製造方法が特に限定されるものではなく、アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体溶液中に、攪拌しながら所定量の該金属粒子を添加して調製される。添加するときの温度は、好ましくは $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $5\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、攪拌する時間は、好ましくは $0.1\sim 120$ 分、より好ましくは $0.2\sim 60$ 分である。

#### 【0039】

この反応に用いられる溶媒は、アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体を溶解する溶媒であればよく、膜形成用組成物に用いることができる後述する溶媒と同じものを用いることができる。

#### 【0040】

本発明の膜形成用組成物は、アミン化合物とアランとの錯体以外のアルミニウム化合物を添加して用いることもできる。上記錯体以外の添加することのできるアルミニウム化合物としては、第1方法において例示したものと同一アルミニウム化合物を挙げることができる。

#### 【0041】

(1)アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体と(2)金属粒子との使用割合は、該錯体100重量部に対し、(2)金属粒子の量が、好ましくは $0.01\sim 100$ 重量部、より好ましくは $0.05\sim 80$ 重量部である。金属粒

子の量が、0.01重量部より低いと密度の高い膜が得られないことがあり、100重量部より高いと溶液の安定性が得られ難いことがある。

#### 【0042】

本発明の膜形成用組成物の溶液は、導電性を調製するために、鉄、ニオブウム、チタン、ケイ素、インジウム等の金属または／および半導体の微粒子を適宜混合して使用することができる。また、必要に応じて酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素などの金属酸化物の微粒子などと適宜混合して使用することができる。

#### 【0043】

また、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止するため、目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコン系、非イオン系界面活性剤などの表面張力調節剤を少量添加することができる。かかる界面活性剤の具体例としては、第1方法について記載したものと同一ものを挙げることもできる。

#### 【0044】

膜形成用組成物に用いることができる溶媒としては、(1)アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体を溶解しこれと反応しないものであれば特に限定されない。例えば、第1方法について例示したものと同一ものをを用いることができる。

#### 【0045】

膜形成用組成物の固形分濃度は、好ましくは0.1～100重量%であり、より好ましくは10～80重量%である。所望の導電性膜の膜厚に応じて適宜調製することができる。

#### 【0046】

次に、第1方法および第2方法の方法自体について説明する。

#### 【0047】

第1方法または第2方法で得られた膜形成用溶液組成物は基板上に塗布される。用いられる基板の材質、形状等は特に制限はないが、材質は次工程の熱処理に

耐えられるものが好ましく、また塗膜を形成する基板は平面でもよく段差のある非平面でもよく、その形態は特に限定されるものではない。これらの基板の材質の具体例としては、ガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスが使用できる。金属としては、例えば金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄の他ステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。さらにこれらの材質形状はバルク形状、板状、フィルム形状などで特に制限されるものではない。また、上記溶液の塗布に際しては、塗布方法は特に限定されず、スピンコート、ディップコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、インクジェット、印刷法などにより実施することができる。塗布は1回で、または複数回、重ね塗りすることもできる。好適な塗膜の厚みは塗布方法、固形分濃度に依存して適宜変動するが、膜厚として $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのがさらに好ましい。

#### 【0048】

また、本発明において、上記基板は、Ti、PdおよびAlよりなる群から選ばれる金属原子を含有する有機金属化合物を含有する溶液で予め塗布され、該有機金属化合物からなる塗膜（下地層）を有する基板として準備することができる。このような下地層を有することにより、基板とアルミニウム膜との接着が安定に保持される。

#### 【0049】

Ti原子を含む有機金属化合物としては、例えばチタニウムアルコキシド、アミノ基を有するチタニウム化合物、 $\beta$ -ジケトンとのチタニウム化合物、シクロペンタジエニル基を有するチタニウム化合物、ハロゲン基を有するチタニウム化合物を挙げることができる。

#### 【0050】

Pd原子を含む有機金属化合物としては、例えばハロゲン基を有するパラジウム錯体、アセテート類、 $\beta$ -ジケトンとのパラジウム錯体、共役カルボニル基を有する化合物とのパラジウム錯体、ホスフィン系パラジウム錯体を挙げることが

できる。

### 【0051】

また、Al原子を含む有機金属化合物としては、アラン-アミン錯体を除く、例えばアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアルキレート、 $\beta$ -ジケトンとのアルミニウム錯体を挙げることができる。

### 【0052】

かかる有機金属化合物としては、例えば第1方法における導電性膜形成用組成物において用いられるチタン含有化合物と同じチタン含有化合物、塩化パラジウム、アリルパラジウムクロライド、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウムの如きハロゲン原子を有するパラジウム錯体、パラジウムアセテートの如きアセテート類、パラジウム-2, 4-ペンタンジオネート、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネートの如き $\beta$ -ジケトンとのパラジウム錯体、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウムの如き共役カルボニル基を有する化合物とのパラジウム錯体、ビス[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン]パラジウム、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムクロライド、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムアセテート、ジアセテートビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロ[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン]パラジウム、トランス-ジクロロビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム、トランス-ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トランス-ジクロロビス(トリ-*O*-トリルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの如きホスフィン系パラジウム錯体、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-*n*-ブトキシド、アルミニウム-*s*-ブトキシド、アルミニウム-*t*-ブトキシド、アルミニウムエトキシエトキシエトキシド、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムラクテートの如きアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアセテート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムメタクリレート、アルミニウムシクロヘキサンプチレートの如きアルミニウムアルキレート、アルミニウム-2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3

、5-ヘプタンジオネート、アルミニウム- $\gamma$ -ブトキシドビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムジ- $\gamma$ -ブトキシドエチルアセトアセテート、アルミニウムジイソプロポキシドエチルアセトアセテートの如き $\beta$ -ジケトンとのアルミニウム錯体を挙げるができる。

#### 【0053】

これらのうちで、チタニウムイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシド、チタニウムテトラ（アセトアセテート）、パラジウム-2, 4-ペンタンジオネート、パラジウムヘキサフルオロペンタンジオネート、アルミニウム-2, 4-ペンタンジオネート、アルミニウムヘキサフルオロペンタンジオネートを用いるのが好ましい。

#### 【0054】

これらTi、PdまたはAl原子を含有する有機金属化合物の溶液に用いる溶媒としては、それら単独または水との混合溶媒で該有機金属化合物を溶解できれば何れの溶媒も使用することができる。これら溶媒としては、例えば水、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等エーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールミノエチルエーテルアセテートの如きエーテル基を有するエステル類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、デカリン、テトラリン、デュレンの如き炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール等アルコール類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホアミド、 $\gamma$ -ブチロラク톤の如き非プロトン性極性溶媒を用いることができる。これら溶媒は、単独でまたは水との混合溶剤として用いることができる。

#### 【0055】

これら有機金属化合物の溶液の基板への塗布は、導電性膜形成用組成物の溶液

を塗布する前記塗布方法と同様の方法で行うことができる。塗膜（下地層）の厚みは、溶媒除去後の膜厚として $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。厚すぎると膜の平坦性が得られ難く、薄すぎると基板または接する膜との密着性に劣ることがある。下地層は上記溶液を塗布したのち加熱して溶媒を除去することによって形成される。加熱温度は $30 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 300^\circ\text{C}$ である。

#### 【0056】

本発明に用いられる基板は、同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板であることができる。それによって基板上の特定部分のみに導電性膜を形成することができる。

#### 【0057】

本発明に用いる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の疎水性部分に該当する部分は、例えばヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含む溶液を該当する部分のみに塗布した後、 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ で焼成することによって形成される。該当する部分のみにヘキサメチルシラザンあるいは前記フッ素系界面活性剤等を含む溶液を塗布するためには、あらかじめ基板の全面を後述の親水性に処理した後、必要とする親水性部分をカバーした後、該当する疎水性部分を疎水性になるよう処理する。この親水性部分をカバーする方法は特に限定される訳ではないが、例えば公知のフォトリソグラフィ法でパターニングし疎水性部分に該当しない部分を公知のレジストでカバーする方法やマスキングテープを用いて該当しない部分をカバーした後、該当する部分に導電性膜を形成した後、公知の方法で使用したレジストまたはマスキングテープを剥離する方法等が用いられる。また、同様な方法で基板全面を先ず疎水性に処理した後、特定部分を親水性処理することもできる。

#### 【0058】

また、本発明に用いる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の親水性部分に該当する部分は、基板の親水性部分に該当する部分をTi、PdまたはAl原子を含む化合物の溶液を塗布および乾燥して得ることができる。

#### 【0059】

かかる有機金属化合物としては、下地膜について上記した有機化合物と同じ化合物を好ましく使用することができる。

#### 【0060】

本発明方法では、次いで導電性膜形成用組成物の溶液の塗布膜を熱および／または光処理することにより導電性膜である配線または電極に変換する。熱処理温度は、60℃以上とするのが好ましく、70℃～500℃とするのがさらに好ましい。加熱時間は、例えば30秒から120分程度である。また、熱処理時の雰囲気はできる限り酸素のない不活性気体とすると良質の導電性膜を得ることができるので好ましい。上記不活性気体としては、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンなどを用いることができる。また、不活性気体としては、水素を含有する混合気体で用いてもよい。また、導電性膜形成用組成物を用いた溶液の塗布膜を光処理し導電性膜を形成することもできる。光処理に使用する光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは、10～5,000Wの出力のものが用いられるが、より好ましくは100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は特に限定されないが、好ましくは170nm～600nmである。また導電性膜の改質効果の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理時の温度は、好ましくは室温～200℃である。また光照射に際しては、特定部位のみを照射するためにマスクを介して照射してもよい。

#### 【0061】

好適な導電性膜の厚みは塗布方法、固形分濃度に依存して適宜変動するが、膜厚として0.01～100μmが好ましく、0.05～10μmがさらに好ましい。厚すぎると膜の平坦性が得られ難く、薄すぎると基板または接する膜との密着性が劣ることがある。

#### 【0062】

かくして得られた導電性膜は、空气中に放置すると容易に酸化され表面に酸化

アルミニウム層が形成されるので、配線および／または電極として用いる場合に問題になる場合がある。この酸化を防ぐために、不活性ガス雰囲気下で導電性膜を形成した後、不活性ガス雰囲気下で保護膜溶液を形成するのが好ましい。この保護膜としては、例えば (i) Ti、Pd および Al よりなる群から選ばれた金属膜あるいは (ii) 有機ポリマー膜が好ましく用いられる。

#### 【0063】

上記金属膜は、例えば下地層を形成するための前記有機金属化合物と同じ有機金属化合物の溶液を塗布し次いで加熱および／または光照射して該有機金属化合物を相当する金属に変換して形成することができる。加熱および／または光照射は上記と同様の条件下で行うことができる。

#### 【0064】

また有機ポリマー膜は、有機ポリマーの溶液を塗布後、例えば 50～200℃ の温度で溶媒を飛散させて除去しそして乾燥して形成することができる。この溶液に用いられるポリマーは特に限定されるものではないが、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート等ポリ(メタ)クリレート、ポリスチレン、ポリブテン、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン等の単独ポリマーまたはこれらポリマーの共重合体を用いることができる。これらポリマー溶液に用いられる溶媒は、ポリマーを溶解する溶媒であれば何れの溶媒でも使用することができる。

#### 【0065】

保護膜は、溶媒除去後の厚さとして、好ましくは 0.001～10 μm、より好ましくは 0.01～1 μm である。厚すぎると膜の平坦性が得られ難く、薄すぎると基板または接する膜との密着性に劣ることがある。

#### 【0066】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0067】

##### 実施例 1



トリエチルアミン塩酸塩とリチウムアルミニウムハイドライドから合成したトリエチルアミンとアランとの錯体の35%キシレン溶液100gを窒素下室温で200mlのフラスコに秤量した。この溶液へ室温で、0.23gのチタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシドを滴下した後80℃で3分間加温した後、室温に戻して、(1)アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2)チタン含有化合物および(3)有機溶媒を含有する組成物を調製した。次に、10cm角のガラス基板をチタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシドの10%トルエン溶液に1時間浸漬した後100℃で30分および300℃で30分間乾燥させ親水性基板を作製した。このガラス基板上へ、窒素雰囲気中で該(1)アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2)チタン含有化合物および(3)有機溶媒を含有する組成物を、1,000rpmで20秒間スピコートを行ない、直ちに80℃でプレベーク処理を行ない溶媒を除去し、(1)トリエチルアミンとアランとの錯体および(2)チタン含有化合物からなる膜を形成した。この塗布膜を窒素雰囲気中でさらに200℃で30分間加熱することにより熱分解を行なったところ、ガラス基板上に金属光沢を有する膜が形成された。この基板上の膜の膜厚を $\alpha$ step(Tenchor社製)で測定したところ175nmであった。この膜のESCAを測定した所、73.5eVにAl<sub>2p</sub>のアルミニウムに帰属されるピークが観察された。また、この膜の導電性を調べた所、 $17\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗が得られ、導電性を有する膜であることを示した。また、膜の密度をラザフォード・バックスキャタリング・スペクトロスコフイー(RBS)で測定した所、 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ が得られた。

#### 【0068】

##### 実施例2

実施例1の0.23gのチタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシドの代わりに0.24gのチタニウムテトラ(アセチルアセテート)を用いた以外は実施例1と同様にして(1)アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2)チタン含有化合物および(3)有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液2mlを、実施例1と同様にスピコート後焼成し、チタニウムビス(エチルアセトアセテート)ジイソプロポキシドの10%ト

トルエン溶液で表面処理した 10 cm 角のガラス基板上に、膜厚 220 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $23 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の密度を RBS で測定した所、 $2.3 \text{ g/cm}^3$  が得られた。

#### 【0069】

##### 実施例 3

実施例 1 の 0.23 g のチタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシドの代わりに 0.13 g のジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライドを用いた以外は実施例 1 と同様に（1）アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、（2）チタン含有化合物および（3）有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 1 と同様にスピンコート後焼成し、チタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシドの 10% トルエン溶液で表面処理した 10 cm 角のガラス基板上に、膜厚 270 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の密度を RBS で測定した所、 $2.4 \text{ g/cm}^3$  が得られた。

#### 【0070】

##### 実施例 4

実施例 1 の 0.23 g のチタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシドの代わりに 0.066 g のジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライドを用いた以外は実施例 1 と同様に（1）アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、（2）チタン含有化合物および（3）有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 1 と同様にスピンコート後焼成し、チタニウムビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシドの 10% トルエン溶液で表面処理した 10 cm 角のガラス基板上に、膜厚 230 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の密度を RBS で測定した所、 $2.4 \text{ g/cm}^3$  が得られた。

#### 【0071】

## 実施例 5

実施例 1 の 0.23 g のチタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドの代わりに 0.12 g のシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドを用いた以外は実施例 1 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) チタン含有化合物および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 1 と同様にスピンコート後焼成し、チタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドの 10% トルエン溶液で表面処理した 10 cm 角のガラス基板上に、膜厚 210 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $11 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の密度を RBS で測定した所、 $2.4 \text{ g/cm}^3$  が得られた。

【0072】

## 実施例 6

実施例 1 の 0.23 g のチタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドの代わりに 0.058 g のシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライドを用いた以外は実施例 1 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) チタン含有化合物および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 1 と同様にスピンコート後焼成し、チタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドの 10% トルエン溶液で表面処理した 10 cm 角のガラス基板上に、膜厚 220 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $10 \mu \Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の密度を RBS で測定した所、 $2.3 \text{ g/cm}^3$  が得られた。

【0073】

## 比較例 1

実施例 1 で用いたチタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドを用いなくて、トリエチルアミン塩酸塩とリチウムアルミニウムハイドライドから合成したトリエチルアミンとアランとの錯体の 35% 溶液 2 ml を用いて、実施例 1 と同様にスピンコート後焼成し、チタニウムビス (エチルアセトアセ

テート) ジイソプロポキシドの 10%トルエン溶液で表面処理した 10 cm 角のガラス基板上に、膜厚 210 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かったが比抵抗は相対的に低かった。また、膜の密度を RBS で測定した所、 $1.6 \text{ g/cm}^3$  が得られ膜密度も相対的に低かった。

#### 【0074】

##### 実施例 7

トリエチルアミン塩酸塩とリチウムアルミニウムハイドライドから合成したトリエチルアミンとアランとの錯体の 35%キシレン溶液 100 g を窒素下室温で 200 ml のフラスコに秤量した。この溶液へ室温で、アルバック社製粒径 70 nm の Ag 粒子 3.5 g を添加し 30 分間攪拌して、(1) アミン化合物と水素化アルミニウム錯体、(2) Ag 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。次に 10 cm 角のガラス基板をチタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドの 10%トルエン溶液に 1 時間浸漬した後 100℃で 30 分および 300℃で 30 分間乾燥させ親水性基板を作製した。このガラス基板上へ、窒素雰囲気中で該 (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) Ag 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を、1,000 rpm で 20 秒間スピンコートを行ない、直ちに 80℃でプレベーク処理を行ない溶媒を除去し、(1) トリエチルアミンとアランとの錯体および (2) Ag 粒子からなる膜を形成した。この塗布膜を窒素雰囲気中でさらに 200℃で 30 分間加熱することにより熱分解を行なったところ、ガラス基板上に金属光沢を有する膜が形成された。この基板上的膜の膜厚を *astep* (Tenchor 社製) で測定したところ 800 nm であった。この膜の ESCA を測定した所、73.5 eV に  $\text{Al}_{2p}$  のアルミニウムに帰属されるピークが観察された。また、この膜の導電性を調べた所、 $75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性を有する膜であることを示した。また、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 0% が得られ、緻密なアルミニウム膜が得られたことを示した。

#### 【0075】

##### 実施例 8

実施例 7 において、3.5 g Ag 粒子の代わりに粒径 450 nm のアルドリッチ社製 Cu 粒子 3.5 g を用いた以外は実施例 7 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) Cu 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 7 と同様にスピンコート後焼成し、実施例 7 と同様のチタニウムビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシドの 10% トルエン溶液で処理した 10 cm 角のガラス基板上へ、膜厚 750 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 0% が得られ、緻密なアルミニウム膜が得られたことを示した。

#### 【0076】

##### 実施例 9

トリエチルアミン塩酸塩とリチウムアルミニウムハイドライドから合成したトリエチルアミンとアランとの錯体の 35% キシレン溶液の代わりに 35% トルエン溶液を用いた以外は実施例 7 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウム錯体、(2) Ag 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 7 と同じガラス基板上に、窒素雰囲気下、回転数 1,000 rpm で 20 秒間スピンコートした後、80℃で 10 分および 200℃で 30 分間焼成し膜厚 700 nm のアルミニウム光沢を有する膜を得た。この膜の抵抗を測定した所、 $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 0% が得られ、緻密なアルミニウム膜が得られたことを示した。

#### 【0077】

##### 実施例 10

トリエチルアミン塩酸塩とリチウムアルミニウムハイドライドから合成したトリエチルアミンとアランとの錯体の 35% キシレン溶液の代わりに同錯体の 35% トルエン溶液を用いた以外は実施例 7 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) Cu 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 7 と同じガラス基板上

に、窒素雰囲気下、回転数 1,000 rpm で 20 秒間スピンコートした後、80℃で 10 分および 200℃で 30 分間焼成し膜厚 800 nm のアルミニウム光沢を有する膜を得た。この膜の抵抗を測定した所、 $75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 0% が得られ、緻密なアルミニウム膜が得られたことを示した。

#### 【0078】

##### 実施例 11

実施例 7 において、アルバック社製粒径 70 nm の Ag 粒子 3.5 g の代わりに 2.5 g の Ag 粒子を用いた以外は実施例 7 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) Ag 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 7 と同じガラス基板上に、窒素雰囲気下、回転数 1,000 rpm で 20 秒間スピンコートした後、80℃で 10 分および 200℃で 30 分間焼成し膜厚 600 nm のアルミニウム光沢を有する膜を得た。この膜の抵抗を測定した所、 $70 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 0% が得られ、緻密なアルミニウム膜が得られたことを示した。

#### 【0079】

##### 実施例 12

実施例 8 の粒径 450 nm のアルドリッチ社製 Cu 粒子 3.5 g の代わりに 2.5 g の Cu 粒子を用いた以外は実施例 8 と同様にして (1) アミン化合物と水素化アルミニウムとの錯体、(2) Cu 粒子および (3) 有機溶媒を含有する組成物を調製した。こうして得られた塗布液 2 ml を、実施例 8 と同じガラス基板上に、窒素雰囲気下、回転数 1,000 rpm で 20 秒間スピンコートした後、80℃で 10 分および 200℃で 30 分間焼成し膜厚 800 nm のアルミニウム光沢を有する膜を得た。この膜の抵抗を測定した所、 $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かった。また、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 0% が得られ、緻密なアルミニウム膜が得られた

ことを示した。

#### 【0080】

##### 比較例 2

実施例 7 で用いた A g 粒子を用いなくて、トリエチルアミン塩酸塩とリチウムアルミニウムハイドライドから合成したトリエチルアミンとアランとの錯体の 35% 溶液 2 ml を用いて、実施例 7 と同様にスピコート後焼成し、スパッタリングで表面に 20 nm のチタニウムオキシドを成膜した 1 辺 5 cm のガラス角の基板の上に、膜厚 240 nm のアルミニウム光沢を有する膜を形成した。この膜の抵抗を測定した所、 $80 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗が得られ、導電性膜が得られたことが分かったが、膜の光線透過率を測定した所、波長 300 nm での透過率 8% が得られ、膜の密度が相対的に低いことが分かった。

#### 【0081】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、従来のスパッタリング法、真空蒸着法、CVD 法などの真空プロセスによる導電性のアルミニウム膜の形成方法と異なり、スピコート法、インクジェット法などの溶液塗布法で塗布膜を形成し、次いで熱および／または光処理することで簡便に導電性を有する膜を形成する工業的方法が提供される。この方法では、低コストでしかも均一且つ緻密な膜質の配線および電極を形成することができる利点を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子デバイスに好適に使用できる配線や電極を容易かつ安価に形成する導電性膜形成用組成物を用いた膜の形成方法を提供すること。

【解決手段】 基体上に、(A) アミン化合物と水素化アルミニウム化合物との錯体および (B) チタン化合物を含有する組成物または錯体と (C) 金属粒子を含有する組成物を塗布し、次いで加熱および／または光処理することにより配線または電極を形成する方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日  
 [変更理由] 名称変更  
 住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号  
 氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
 [変更理由] 住所変更  
 住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
 氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日  
 [変更理由] 名称変更  
 住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
 氏 名 J S R 株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 0 4 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号  
氏 名 シャープ株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 7 1 1 4 2 7 0 ]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 6 月 2 7 日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1 番 1 号

氏 名 株式会社国際基盤材料研究所